

亚硝酸钠引发丙烯腈聚合的研究*

吴锦远

(中国科学院广州化学研究所)

摘 要

研究了亚硝酸钠引发硝酸溶液中丙烯腈的聚合反应。测得表现聚合速度

$$R_p = Ae^{-10,800/RT}[\text{AN}]^{2.2}[\text{NaNO}_2]^{0.17-1.0}[\text{HNO}_3]^{1.0-0.67}.$$

丙烯腈-丙烯酸甲酯共聚合反应中竞聚率分别是 $r_{\text{AN}} = 0.96$, $r_{\text{MA}} = 1.17$, 表明聚合反应是按自由基机理进行。

根据聚合动力学和红外光谱分析,认为以亚硝酸钠引发硝酸溶液中丙烯腈的聚合反应与电解或金属溶蚀过程中的次级引发相同。

以亚硝酸钠引发丙烯腈聚合,它的引发机理和电解引发或金属溶蚀引发十分相似^[1-3]。在聚合体系中,硝酸不但对丙烯腈起络合活化作用,而且和金属或亚硝酸钠等还原剂组成了“氧化-还原体系”,引发丙烯腈的聚合反应。

实 验 部 分

1. 试剂

丙烯腈:化学纯,蒸馏收集 $b_{736.7} 76.0-76.5^\circ\text{C}$ 馏分;硝酸:保证试剂,稀释后进行标定;亚硝酸钠:分析纯,以高锰酸钾法标定^[4];二甲基甲酰胺:分析纯,馏取 $b_{780} 151.8-152.8^\circ\text{C}$ 部分, $n_D^{20} = 1.4294$;其它试剂均为分析纯,直接使用。

2. 聚合

在 60 毫升反应管中,移入硝酸溶液、水和丙烯腈,混合均匀后,在恒温水浴中放置 15 分钟,加入亚硝酸钠溶液,摇匀,静置聚合。至一定时间后终止聚合。过滤,以 2% 碳酸钠溶液和蒸馏水依次洗涤,于 50°C 减压干燥至恒重。

3. 分子量测定

在 25.0°C 恒温水浴中测定聚丙烯腈在二甲基甲酰胺中的相对粘度,并按一点法计算得聚合物分子量^[5,6]。

4. 光密度测定

将邻硝基酚溶于二甲基甲酰胺中,配成不同浓度的溶液,以上海沪江 71 型光电比色计(紫兰色滤光片,波长 $460\text{m}\mu$,二甲基甲酰胺空白对照)测定,绘制透光率-浓度曲线。

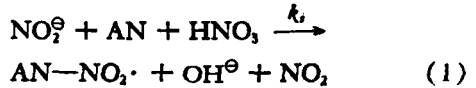
准确称取聚合物试样 0.2 克,溶于二甲基甲酰胺中,以容量瓶配成 100 毫升,按上述

* 1983年5月11日收到。

方法测定溶液光密度。

结 果 与 讨 论

在聚合体系中，亚硝酸钠与硝酸反应生成四氧化二氮^[7]，随后分解为一氧化氮阳离子^[8]，它进一步和单体络合体反应而引发聚合



引发速度可用下式表示：

$$R_i = f \cdot k_i [\text{M}][\text{I}][\text{S}] \quad (2)$$

它与金属溶蚀引发不同，体系中亚硝酸钠浓度对丙烯腈的表观聚合速度有重要的影响。在一定浓度范围内，表观聚合速度与亚硝酸钠浓度的 1.0 次方成正比。随着引发剂浓度的增大，它对表观聚合速度的影响逐渐减弱(图 1)。

聚合产物的红外光谱测定表明，在 1550cm^{-1} 处出现明显的一 NO_2 吸收峰，与金属引发聚合产物的红外光谱基本重叠^[3]。在比色分析中，聚合物-DMF 溶液的透光率随大分子端基浓度的增加而直线下降，与邻硝基酚-DMF 工作曲线的斜率完全一致，表明聚丙烯腈分子带有一 NO_2 端基。根据上述结果，提出如下引发机理。

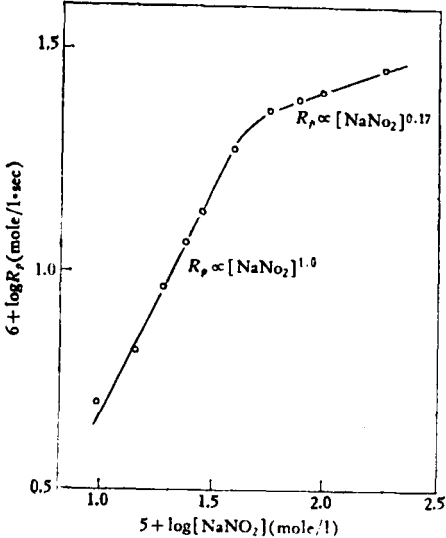
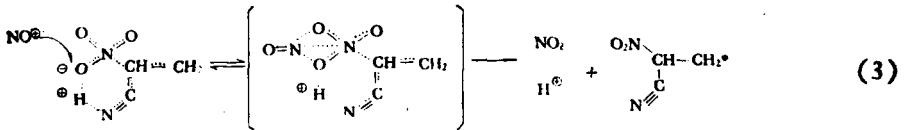
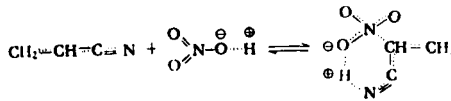
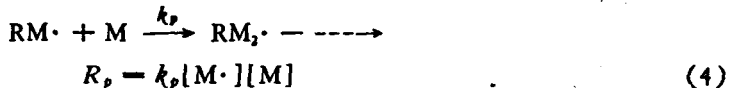


图 1 亚硝酸钠浓度对丙烯腈表观聚合速度的影响

[AN] = 2.00 克分子/升; [HNO₃] = 3.00 克分子/升; 聚合溶液 = 21.1 升; 35.0 ± 0.1°C



由此产生的单相自由基按常规进行链增长。



单体浓度与表观聚合速度的关系为 $R_p \propto [\text{AN}]^{1.2}$ ，与电解引发和金属溶蚀引发聚合的结果相似^[1,2](图 2)。

硝酸浓度对丙烯腈表观聚合速度和产物的平均聚合度的影响十分显著，当 $[\text{S}]/[\text{M}] \ll 1$ 时，硝酸离子对主要趋向与丙烯腈生成络合物，此时很难发生链转移反应，表现为 $R_p \propto [\text{HNO}_3]^{1.0}$ 。若 $[\text{S}]/[\text{M}] > 1$ ，游离的硝酸分子有可能参加链转移反应而使表观聚合速度-硝酸浓度关系发生变化，在 $[\text{S}]/[\text{M}] = 1-2$ 范围内， $R_p \propto [\text{HNO}_3]^{0.67}$ (图 3)。

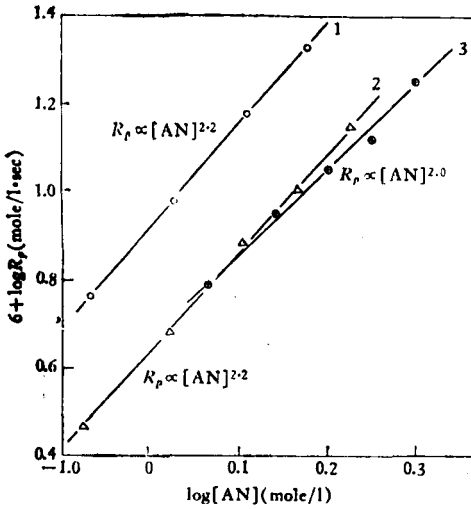


图 2 单体浓度对表观聚合速度的影响

1. NaNO_2 引发, $[\text{HNO}_3] = 3.45$ 克分子/升; $\text{NaNO}_2 = 1.43 \times 10^{-3}$ 克分子/升; 聚合溶液 27.5 毫升; $35.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$; 2. 金属镁引发^[12]; 3. 电解引发^[13]

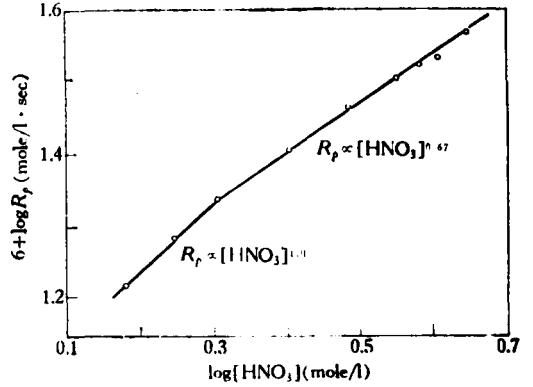


图 3 硝酸浓度对表观聚合速度的影响

$[\text{AN}] = 2.00$ 克分子/升; $[\text{NaNO}_2] = 1.85 \times 10^{-3}$ 克分子/升; 聚合溶液 21.1 毫升; $35.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$

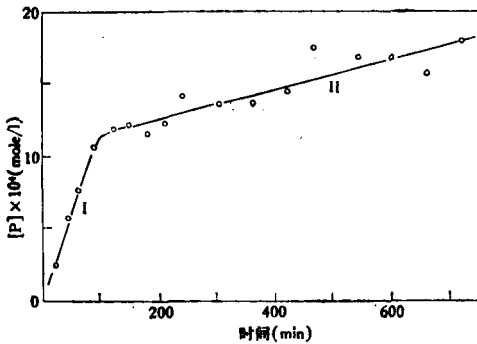


图 4 聚合物浓度与时间的关系

$[\text{AN}] = 2.25$ 克分子/升; $[\text{HNO}_3] = 3.69$ 克分子/升; $[\text{NaNO}_2] = 2.08 \times 10^{-3}$ 克分子/升; 聚合溶液 = 18.8 毫升, $50.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$

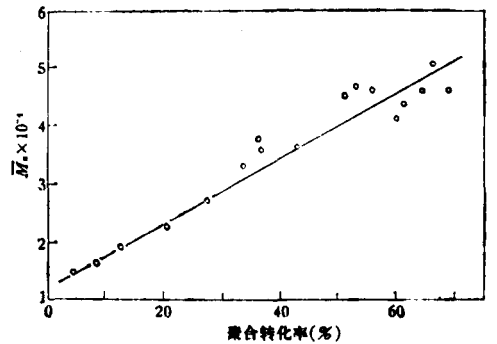


图 5 聚合转化率与聚丙烯腈分子量的关系
条件同图 4.

在本实验中,聚丙烯腈大分子数随聚合时间而增加,而且聚合物分子量与聚合转化率成直线关系(图 4、5). 与片岡等报道的有关甲基丙烯酸在水溶液中进行活性自由基聚合的情况相似^[9],表明反应过程中同时存在着两种可能性: 1. 生成活性高分子; 2. 链自由基向单体、引发剂、溶剂或聚合物转移.

假定聚合反应存在着终止过程,则

$$\frac{1}{P_n} = \frac{\sum k_t [M \cdot]^n + \sum k_{tr} [M \cdot] [X]}{k_p [M \cdot] [M]} \quad (n = 1, 2) \quad (5)$$

即:

$$\frac{1}{P_n} = \frac{k_t}{k_p} \cdot \frac{1}{[M]} + \sum C_x \frac{[X]}{[M]} \quad (\text{单基链终止}) \quad (6)$$

或

$$\frac{1}{P_n} = \frac{k_t'}{k_p^2} \cdot \frac{R_p}{[M]^2} + \sum C_x \frac{[X]}{[M]} \quad (\text{双基链终止}) \quad (7)$$

使体系中 $[M]:[S]:[I]$ 的比值保持恒定,则在一定范围内 $\sum C_x \frac{[X]}{[M]} = K$. 以 $1/P_n$ 对

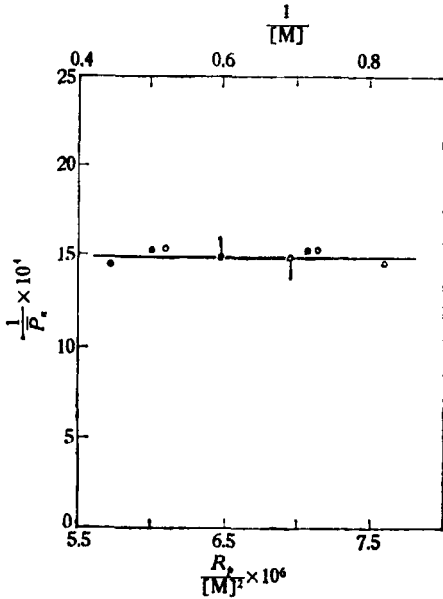


图 6 $1/P_n$ 与 $R_p/[M]^2$ 或 $1/[M]$ 的关系

$[M]:[S]:[I]=1.0:1.5:9.25 \times 10^{-4}$ (克分子比);
聚合溶液=21.1 毫升; $35.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$; 聚合转化率
 $=5.71 \pm 0.22\%$

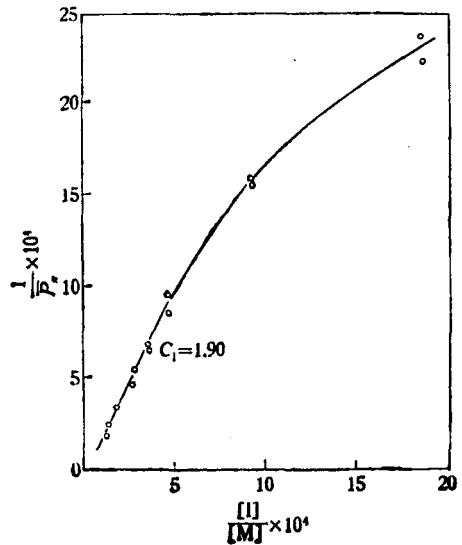


图 7 链自由基向引发剂的转移聚合转化率=
 $5.46 \pm 0.30\%$ 聚合条件见图 1

$1/[M]$ 和 $1/P_n$ 对 $R_p/[M]^2$ 关系作图(图 6), 得 $k_t/k_p \approx 0$ 和 $k_t'/k_p^2 \approx 0$. 由此

$$R_p \approx 0 \quad (8)$$

于是式(5)可写成

$$\frac{1}{P_n} \approx \sum C_x \frac{[X]}{[M]} \quad (9)$$

可见在上述条件下, 丙烯腈聚合链终止的几率极微.

在聚合反应的起始阶段(图 4I), 大分子数的迅速增加, 是由于生长链向引发剂大量转移所致.

以 $1/P_n$ 对 $[I]/[M]$ 作图, 得链转移常数 C_1 (图 7). 在 $[I] \leq 1.0 \times 10^{-3}$ 克分子/升范

围内, $C_1 = k_{tr}/k_p = 1.90$, 即 $k_{tr} > k_p$, 这一结果有力地支持了上述的论证.

根据本文引发体系的特点, 引发系数 f 可用下式表示^[10]

$$\bar{P}_n = [M]/(f[I]_0 + \alpha[P])$$

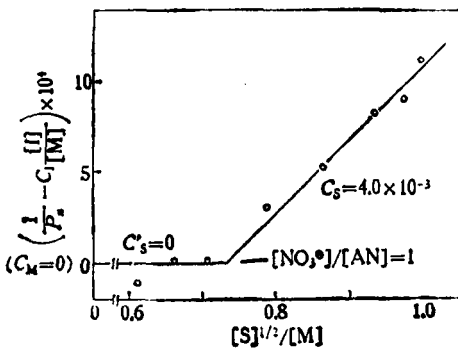


图 8 链自由基向溶剂的转移

聚合转化率= $5.60 \pm 0.32\%$ 聚合条件见图 3.

或

$$f = (1 - \alpha)[P]/[I]_0 \quad (10)$$

式中 \bar{P}_n 为平均聚合度, $[M]$ 和 $[P]$ 分别是在 \bar{P}_n 时转变成聚合物的单体数和生成的聚合物大分子数 ($[P] = [M]/\bar{P}_n$), $\alpha[P]$ 为链转移反应, 生长链增加数, $[I]_0$ 为引发剂起始浓度. 根据式 (10) 计算, 当聚合 20 分钟时, $f/(1 - \alpha) = 0.12$, 可见引发系数 $f \ll 1$.

链自由基向溶剂的转移几乎是贯穿在整个聚合反应过程, 成为影响表观聚合速度的一个十分重要的因素.

链自由基向硝酸的转移速度为^[2]

$$R_{tr, s} = \frac{1}{2} k_{tr, s} [M \cdot] [S]^{1/2} \quad (11)$$

以 $[S]^{1/2}/[M]$ 对 $(1/\bar{P}_n - C_I[I]/[M])$ 作图, 得到链自由基向溶剂转移的速度常数 C_s (图 8), 其中

$$\begin{aligned} C_s &= k_{tr, s}/2k_p = 4.0 \times 10^{-3} & ([NO_2^{\ominus}]/[AN] \geq 1) \\ C'_s &= 0 & ([NO_2^{\ominus}]/[AN] \leq 1) \\ C_M &= 0 \end{aligned}$$

于是

$$R_{tr, M} = 0 \quad (12)$$

根据式 (9) 和 (12) 得

$$\frac{1}{\bar{P}_n} \simeq C_I \frac{[I]}{[M]} + C_s \frac{[S]}{[M]}$$

或

$$[P] \simeq C_I[I] + C_s[S] \quad (13)$$

聚合反应至一定程度以后, 引发剂消耗完毕, 此时

$$[P] \simeq C_s[S] \quad (14)$$

式 (13) 和 (14) 对图 4 中线段 I 和 II 的斜率变异作出了比较合理的解释.

当聚合反应达到稳态时, $R_i = \sum R_{tr}$, 于是

$$\begin{aligned} [M \cdot] &= \frac{fk_i[M][I][S]}{k_{tr, i}[I] + 1/2 k_{tr, s}[S]^{1/2}} \\ R_p &= \frac{fk_i k_p [M]^2 [I] [S]}{k_{tr, i}[I] + 1/2 k_{tr, s}[S]^{1/2}} \end{aligned} \quad (15)$$

亚硝酸钠和硝酸的总反应级数决定于链转移反应的趋向, 在某种程度上取决于它们在体系中的相对浓度 (图 1, 3). 在极限的情况下:

$$1. C_I \rightarrow 0 \quad R'_p = \frac{2fk_i k_p}{k_{tr, s}} [M]^{2.0} [I]^{1.0} [S]^{0.5} \quad (15a)$$

$$2. C_s \rightarrow 0 \quad R''_p = \frac{fk_i k_p}{k_{tr, i}} [M]^{2.0} [I]^0 [S]^{1.0} \quad (15b)$$

$$3. C_I \rightarrow 0, C_s \rightarrow 0 \quad R'''_p = fk_i k_p [M]^{2.0} [I]^{1.0} [S]^{1.0} \quad (15c)$$

实验结果是

$$R_p = K[AN]^{2.2} [NaNO_2]^{0.17-1.0} [HNO_3]^{1.0-0.67} \quad (16)$$

提高聚合温度,丙烯腈的表观聚合速度显著增加,在 25—50°C 范围内,测得表观聚合活化能 $E_a = 10.8$ 千卡/克分子。这一数值和已报导的有关氧化-还原体系在水溶液中引发丙烯腈自由基聚合的表观活化能值非常接近。

当 $[AN] \leq [HNO_3]$, 并且 $[NaNO_2] \leq 3.70 \times 10^{-4}$ 克分子/升时;

$$R_p = 2.44 \times 10^5 e^{-10,800/RT} [AN]^{2.2} [NaNO_2]^{1.0} [HNO_3]^{0.67} \quad (17)$$

在硝酸溶液中以亚硝酸钠引发丙烯腈-丙烯酸甲酯共聚合, 竞聚率分别是 $r_{AN} = 0.96$, $r_{MA} = 1.17$ 。与电解或金属溶蚀引发共聚的结果十分一致^[1,2]。根据已有的报道, 表明在硝酸溶液中以亚硝酸钠引发的丙烯腈聚合过程是按自由基机理进行。

参 考 文 献

- [1] 吴锦远,“电解引发丙烯腈聚合动力学”未发表。
- [2] 吴锦远,高分子通讯,1982,(1),57。
- [3] 吴锦远,催化学报,1982,3(3),233。
- [4] Kolthoff, I. M., Belcher, R. 著,梁树权译,“容量分析”,科学出版社,北京,1963年,卷三,p.62。
- [5] 程榕时,高分子通讯,1960,4(3),159。
- [6] Onyon, P. F., *J. Polym. Sci.*, 1956, 22, 13。
- [7] Mellor, J. W., “A Comprehensive Treatise of Inorganic and Theoretical Chemistry”, Longmans Green & Co., London, 1958, Vol. III, p. 591。
- [8] Barnett, E. B. and Wilson, C. L., “Inorganic Chemistry”, Longmans Green & Co., London, 2nd Ed., 1957, p. 391。
- [9] 片岡清一,安东忠直,高分子论文集,1981,38(12),821。
- [10] 键谷勤、八田正和、福井谦一,高分子化学,1963,20,737。

STUDY ON POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE INITIATED BY SODIUM NITRITE

Wu Jinyuan (Wu Chin-yung)

(Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The polymerization of acrylonitrile in aqueous nitric acid solution with sodium nitrite as initiator has been studied. The rate of polymerization can be expressed by following equation:

$$R_p = A e^{-10,800/RT} [AN]^{2.2} [NaNO_2]^{0.17-1.0} [HNO_3]^{1.0-0.67}$$

In the copolymerization of acrylonitrile and methyl acrylate, the reactivity ratios was found to be 0.96 and 1.17, respectively, indicating a free radical mechanism.

According to the results of polymerization kinetics and infra-red analysis, it is suggested that the initiation mechanism of acrylonitrile in aqueous nitric acid solution by sodium nitrite is analogous to the secondary initiation by electrolysis or corrosion of metals.